

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339813

(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl.

D01F 6/38

D01F 6/18

D01F 9/22

(21)Application number : 04-346989

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992

(72)Inventor : HAJIKANO AKIRA

HAYASHI SHOJI

IMAI YOSHITAKA

AOKI KUNIHIRO

(30)Priority

Priority number : 04 37715

Priority date : 25.02.1992

Priority country : JP

04 37716

25.02.1992

JP

## (54) ACRYLONITRILE FIBER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the acrylonitrile fiber enabling to produce a carbon fiber having a high strength and a high elastic modulus by a short time calcination, and to provide the method for wet-spinning a precursor fiber reduced in fuzzy without the breakage of the fiber for a long time.

CONSTITUTION: The acrylonitrile fiber comprises an acrylonitrile copolymer comprising 96.0-98.5wt.% of acrylonitrile, 1.0-3.5wt.% of acrylamide and 20.5wt.% of methacrylic acid as constituents, the wt.% A of the acrylamide and the wt.% M of the methacrylic acid in the copolymer satisfying the following equations (I) and (II), and has an iodine adsorbing amount of  $\leq 1$ wt.% per weight of the fiber.  $X=0.21-0.23$  (I).  $M+AX=1.82-2.18$  (II). The copolymer having the above-mentioned composition is wet-spun so as to give a coagulated fiber tensile elastic modulus of approximately 2.0-3.0g/d (d=denier is based on the weight of the polymer in the coagulated fiber).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.08.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

15.12.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3002614

[Date of registration]

12.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

11-00514

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

11.01.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339813

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	6/38	7199-3B		
	6/18	E 7199-3B		
	9/22	7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-346989	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成4年(1992)12月25日	(72)発明者	初鹿野 彰 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-37715	(72)発明者	林 省治 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(32)優先日	平4(1992)2月25日	(72)発明者	今井 義隆 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央研究所内
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平4-37716		
(32)優先日	平4(1992)2月25日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリロニトリル系繊維及びその製法

(57)【要約】

【目的】 短時間の焼成で高強度かつ高弾性率の炭素繊維を製造可能なアクリロニトリル系繊維を提供する。また、長時間糸切れすることなく毛羽の少ない前駆体繊維を湿式紡糸する方法を提供する。

【構成】 アクリロニトリル96.0～98.5重量%、アクリルアミド1.0～3.5重量%、およびメタ

$$X=0.21\sim0.23$$

$$M+AX=1.82\sim2.18$$

また、前記組成の共重合体を凝固繊維の引張弾性率を約2.0～3.0g/d(d=デニールは凝固繊維中の重

クリル酸0.5重量%以上を構成成分とするアクリロニトリル系共重合体であって、この共重合体中のアクリルアミドの重量%Aとメタクリル酸の重量%Mとが以下の式(I)及び(I')を満たす共重合体からなる繊維であって、ヨウ素吸着量が繊維重量あたり1重量%以下であるアクリロニトリル系繊維。

(I)

(I')

合体の重量に基づいたもの)として湿式紡糸する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリル96.0～98.5重量%、アクリルアミド1.0～3.5重量%、およびメタクリル酸0.5重量%以上を構成成分とするアクリロニトリル系共重合体であって、この共重合体中のアクリ

$$X=0.21\sim0.23$$

$$M+AX=1.82\sim2.18$$

【請求項2】 アクリロニトリル系共重合体を湿式紡糸して繊維を製造する方法において、凝固繊維の引張弾性率を約2.0～3.0g/d（d＝デニールは凝固繊維中の重合体の重量に基づいたもの）とすることを特徴とする請求項1記載のアクリロニトリル系繊維の製法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭素繊維あるいは黒鉛繊維の製造に適したアクリロニトリル系繊維及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリロニトリル系繊維を前駆体とする炭素繊維および黒鉛繊維（以下、一括して「炭素繊維」という）はその優れた力学的性質により、航空宇宙用途を始め、スポーツ、レジャー用途等の高性能複合材料の補強繊維素材として商業的に生産・販売されている。そして市場においてはこれらの複合材料の高性能化のために高品質でかつ安価な炭素繊維が要求されている。

【0003】 炭素繊維の前駆体としてのアクリロニトリル系繊維（以下「前駆体繊維」という場合がある）の原料となる共重合体の組成や紡糸方式等について従来から数多くの提案がなされている。例えば、共重合体の組成については、炭素繊維の高性能化を目的としてアクリロニトリル成分が高含量なものが提案されている。また、紡糸方式としては乾-湿式紡糸、湿式紡糸が提案されている。乾-湿式紡糸は湿式紡糸法に比べ製造コストが高いため製造コストを考慮すると湿式紡糸法が採用される。しかし、湿式紡糸で得られる繊維は構造の緻密性が低くまた毛羽が多いため、これを焼成して得られる炭素繊維の力学的性能は概して不充分である。また紡糸時に単繊維切れが多いという問題もある。

【0004】 前駆体繊維から炭素繊維を製造する場合、前駆体繊維は耐炎化処理され、次いで炭素化処理される。従って前駆体繊維の原料となるアクリロニトリル系共重合体の選定にあたっては、繊維への賦形性についてばかりでなく、耐炎化・炭素化工程での熱化学反応特性及び炭素繊維の性能等について充分に考慮する必要がある。即ち、前駆体繊維の共重合体組成は、耐炎化処理工程における環化反応の円滑化、繊維の融着防止、処理時間の短縮化、及び、炭素化処理後における前駆体繊維に対する炭素繊維の収率、炭素繊維の強度、弾性率、伸度等を考慮して最適範囲が定められるべきである。しかしながら、いかなる組成のものが好適であるについて、工

ルアミドの重量% Aとメタクリル酸の重量% Mとが以下の式（I）及び（I'）を満たす共重合体からなる繊維であって、ヨウ素吸着量が繊維重量あたり1重量%以下であるアクリロニトリル系繊維。

$$(I)$$

$$(I')$$

業的に価値のある普遍的なものとして定量的に示した例は非常に少ない。

【0005】 従来提案されてきたものからその知見を纏めてみると、炭素繊維前駆体用のアクリロニトリル系重合体としては、アクリロニトリルがその重合体組成においてある程度以上（約90重量%以上）含有されているものが好ましいということ、また焼成過程を短時間で通過するため適当な反応開始基、すなわちニトリル基の環化縮合反応を促進する官能基（例えばカルボキシ基）を導入することが有効であること、さらにこれらの条件を踏まえながら、前駆体繊維への賦形を容易にすべく、その他のモノマーを添加するなどして最終的な重合体組成に導くことなどであり、僅かの定性的知見でしかない。

【0006】 これまで、例えば重合体組成中アクリロニトリルの占める割合が高いものの場合、溶剤への溶解性が低下し前駆体繊維の製造は極めて限定された方法に依らざるを得ず、原液濃度も希薄なものになることから、炭素繊維性能・紡糸賦形性において充分満足なものとなっていない。

【0007】 また紡糸賦形における自由度を広げるべくモノマーの含有量を増加したものは、これを用いた前駆体繊維の焼成熟処理においてフュージング（融着）が生じ易く、同時に炭素化収率も低下するなど、焼成工程通過性、炭素繊維の品質・性能の面でなお不十分である。さらに、こういった諸々の課題を克服して、且つより短時間に焼成炭素化が可能な、あるいはこれに有利な原料重合体の組成を示唆したものは極めて少ない。

【0008】 例を挙げると、焼成初期の耐炎化における環化及び酸化反応性が高い重合体組成にすることで焼成速度および炭素化収率の向上を図る方法（特公昭47-33019号公報）、カルボン酸ビニル単量体を用いる等重合体組成の限定により重合体製造や紡糸工程での安定性も配慮しながら焼成時間の短縮を試みたもの（特公昭51-7209号公報）、あるいは原料重合体にアミン類や過酸化物を添加する方法（特公昭51-7209号公報、特開昭48-87120号公報）などが提案されている。

【0009】 しかしこれらはいずれも重合体組成すなわちモノマーの種類・含有量の限定範囲が広く、前駆体繊維の焼成特性などを適正なものに選定しているとは言えない。さらに耐炎化での反応促進そのものが高速焼成を可能にすると考えられているが、一方で得られる炭素

繊維の性能はむしろ損なわれる傾向にあり、炭素繊維の生産性および性能の両面を満足するものは得られていない。また重合体へのアミン類や過酸化物等の添加物は、紡糸原液や前駆体繊維の安定性に種々の悪影響をもたらす工業的に優れた方法ではない。

【0010】こういった中で、アクリロニトリル／アクリルアミド／メタクリル酸の3成分系共重合体をポリマー組成とする前駆体繊維が特開昭48-87120号公報及び特開昭52-34027号公報において提案されている。即ち、前者にはアクリロニトリル／アクリルアミド／メタクリル酸＝96／3／1（重量％）の前駆体繊維が、又、後者にはそれらの割合が95.5／3.0／1.5（モル％）即ち、93.7／3.9／2.4（重量％）の前駆体繊維が開示されている。

【0011】しかしながら、これらの公報に開示された前駆体繊維のポリマー組成はアクリルアミドとメタクリル酸の合計組成比が過剰である。これらの前駆体繊維を耐炎化処理すると、表層部の耐炎化反応が急速に進行し、中心部の耐炎化反応が遅れる。こうして得られる耐炎化繊維は断面が2重構造のものとなる。この傾向は、耐炎化処理を短時間で行うとする場合に顕著になる。そして断面2重構造の耐炎化繊維からは弾性率の高い炭素繊維を得ることは困難である。

【0012】一方、特開昭63-35821号公報はヨウ素吸着量の少ない前駆体繊維を開示しているものの、この前駆体繊維は実質的にアクリロニトリル／イタコン酸の2成分系であり、本願発明の前駆体繊維とは共重合成分が異なっている。又、前駆体繊維中のアクリロニトリルの含有量は本願発明のものより多く実質的に99重量％以上である。

$$X = 0.21 \sim 0.23$$

$$M + AX = 1.82 \sim 2.18$$

また、本発明の要旨は、前記組成の共重合体を湿式紡糸して繊維を製造する方法において、凝固繊維の引張弾性率を約2.0～3.0 g/d（d＝デニールは凝固繊維中の重合体の重量に基づいたもの）とすることを特徴とするアクリロニトリル系繊維の製法にある。

【0017】本発明の前駆体繊維を構成する共重合体は、アクリロニトリルが96.0～98.5重量％、アクリルアミドとメタクリル酸の合計量が4.0～1.5重量％の範囲にあるアクリロニトリル系共重合体であって、この共重合体中のアクリルアミドとメタクリル酸の量が特定の範囲にある。本発明者等は、アクリロニトリルとメタクリル酸を含有する前駆体繊維の耐炎化反応性が、少量（共重合体中の含有量約1.0重量％以上）のアクリルアミドが共存することで急激に増大すること、及び、アクリルアミドとメタクリル酸の組成が特定範囲にある場合に耐炎化反応特性が著しく優れていることを見だし、本発明を完成した。

【0018】共重合体中のアクリロニトリルが96.0

【0013】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記特開昭52-34027号公報記載の方法では、耐炎化処理時間は50～100分と長時間であるにも拘らず、得られる炭素繊維は強度が300 Kg/mm<sup>2</sup>以下である。また、前記特開昭48-87120号公報記載の方法でも、耐炎化処理時間は40分と長時間であり、得られる炭素繊維は強度が400 Kg/mm<sup>2</sup>以下である。即ち、従来はアクリロニトリル／アクリルアミド／メタクリル酸の3成分系共重合体の前駆体繊維は提案されているものの、短時間の耐炎化処理で高性能炭素繊維を製造可能なものは知られていなかった。

【0014】またこの様な3成分系共重合体を紡糸原料として、長時間糸切れすることなく毛羽の少ない前駆体繊維を湿式紡糸する技術は知られていなかった。

【0015】本発明の目的は、より短時間の焼成で高強度かつ高弾性率の炭素繊維を製造可能なアクリロニトリル系繊維を提供することにある。また、本発明の目的は、長時間糸切れすることなく毛羽の少ない前駆体繊維を湿式紡糸する方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、アクリロニトリル96.0～98.5重量％、アクリルアミド1.0～3.5重量％、およびメタクリル酸0.5重量％以上を構成成分とするアクリロニトリル系共重合体であって、この共重合体中のアクリルアミドの重量％Aとメタクリル酸の重量％Mとが以下の式（I）及び（I'）を満たす共重合体からなる繊維であって、ヨウ素吸着量が繊維重量あたり1重量％以下であるアクリロニトリル系繊維にある。

（I）

（I'）

重量％未満の場合は、焼成工程で繊維の熱融着を招き炭素繊維の品質ならびに性能を損なうこととなる。また、重合体自体の耐熱性が低いために、前駆体繊維を紡糸する際、繊維の乾燥あるいは加熱ローラーによる延伸の様な工程において、単繊維間の接着が生じ易い。また共重合体中のアクリロニトリルの含有量が98.5重量％を超える場合には、後で詳しく述べるように共重合体中のアクリルアミドおよびメタクリル酸の含有量が所定量以下となり、本願発明の目的を達成することができなくなるため好ましくない。

【0019】アクリルアミドの含有量が1.0重量％未満の場合前駆体繊維の構造が充分緻密なもの（すなわちヨウ素吸着量が1重量％以下）になり得ず、従って得られる炭素繊維の性能も際立ったものとなり得ない。またこの領域では微妙な組成の変動が耐炎化反応性に大きく影響し、安定した炭素繊維生産が困難となる。また共重合体中のアクリルアミドの含有量が3.5重量％を超えると、共重合体中のアクリロニトリルの含有量が少なく

なり、前述したように共重合体の耐熱性が低下するため好ましくない。

【0020】メタクリル酸の含有量が0.5重量%未満、あるいは前記の式(I I)の値が1.82未満の場合は、耐炭化反応が遅いため短時間の焼成では高性能な炭素繊維を得ることができない。そして短時間で耐炭化処理する場合は耐炭化温度を高温にせざるを得ないので、暴走反応を招き、工程通過性、安全性の面で問題となる。一方、前記の式(I I)の値が2.18より大きい場合は、耐炭化反応性は高くなるので、耐炭化処理時に繊維の表面付近が急速に反応する一方、中心部の反応が遅れるため耐炭化繊維は断面2重構造を形成する。この傾向は耐炭化処理時間の短縮に従って顕著となり、炭素繊維性能、特に弾性率が急激に低下する。

【0021】メタクリル酸の量は前記の範囲にあればよいが、適正な耐炭化反応性さえ確保できればメタクリル酸含有量はより少ない方が好ましい。これはメタクリル酸がアクリルニトリルとの共重合においてポリマー鎖中にブロック的に参入し易いことから、焼成段階で効率的に環構造へ組み込まれにくいからである。

【0022】一方アクリルアミドはアクリルニトリルとランダム共重合性が高く、しかも熱処理によりアクリロニトリルときわめて似通った形で環構造形成されると考えられ、特に酸化性雰囲気中での熱分解は非常に少ないので、メタクリル酸と比較すると多量に含有させることができる。

【0023】本発明の前駆体繊維のヨウ素吸着量は繊維重量あたり1重量%以下である。前駆体繊維のヨウ素吸着量が1重量%を超えると繊維構造の微細性・緻密性が損なわれ不均質なものとなり、繊維の欠陥点を形成することとなる。従ってヨウ素吸着量が1重量%を超える前駆体繊維を用いて焼成して得られる炭素繊維は緻密性が低下した構造欠陥を有するために、優れた引張強度や引張弾性率を發揮することができない。

【0024】尚、本発明においてヨウ素吸着量とは以下の方法によって測定される値をいう。前駆体繊維2gを精ひょう採取し100mlの三角フラスコに入れる。これにヨウ素溶液(ヨウ化カリウム100g、酢酸90g、2,4-ジクロロフェノール10g、ヨウ素50g、を蒸留水に溶解し1000mlの溶液とする)100mlを入れ60℃で50分間振とうしヨウ素吸着処理を行う。この後吸着処理系を30分間イオン交換水にて洗浄し、さらに蒸留水にて洗い流した後遠心脱水する。脱水系を300mlビーカーに入れジメチルスルホキシド200mlを加え60℃にて溶解する。この溶液をN/100硝酸銀水溶液で電位差滴定しヨウ素吸着量を求める。

【0025】本発明の前駆体繊維は表面粗滑係数が2.0~4.0の範囲にあることが好ましい。表面粗滑係数がこの範囲にあるものは湿式紡糸法によって得ることが

できる。表面の凹凸度がこの程度であると耐炭化処理時の繊維間の融着が抑制されるので耐炭化処理時の工程通過性が良好になる。また、得られた炭素繊維をプリプレグ等のコンポジットに成形する際にマトリックス樹脂の炭素繊維間への含浸性が向上する。

【0026】尚、表面粗滑係数とは以下の方法によって測定される値をいう。測定に際して走査型電子顕微鏡装置のコントラスト条件は磁気テープを標準試料として調整される。すなわち、標準試料として高性能磁気テープを使用し、加速電圧:13KV、倍率:1000倍、スキヤニング速度:3.6cm/秒の条件下に二次電子曲線を像映せしめ、その平均振幅が約40mmとなる様コントラスト条件が調整される。ついで、かかる調整後、供試プレカーサーの繊維軸に直角の方向(繊維直径方向)に一次電子を走査させ、以つて繊維表面から反射される二次(反射)電子曲線をラインプロファイル装置を用いてブラウン管上に像映させ、これを10000倍の撮影倍率でフィルムに撮影する。なお、この際の加速電圧は13KV、スキヤニング速度は0.18cm/秒である。この様にして得られた二次電子曲線写真を更に焼付時に2倍に引き延ばして、即ち倍率は合計20000倍として二次電子曲線図(写真)とする。その典型的な例を図1に示す。同図においてdは繊維直径、d'は繊維直径の左右両端部をそれぞれ20%除いた領域、即ち繊維直径の中心部60%の直径方向長さであり、d'=0.6dとして表わされる。また、lはd'の範囲における二次電子曲線の全長(直線換算長さ)である。表面粗滑係数はl/d'で表わされる。

【0027】次に本発明の前駆体繊維の製造法について説明する。本発明で使用されるアクリロニトリル系重合体の重合方法は溶液重合、スラリー重合等公知の方法の何れにも限定されないが、未反応モノマーや重合触媒残渣、その他の不純物を極力除くことが好ましい。また前駆体繊維紡糸での延伸や炭素繊維性能発現性などの点から、重合体の重合度は極限粘度[η]が0.8以上のものが好ましい。紡糸賦形に際して用いる溶剤は有機、無機の公知のものを使用することができる。

【0028】本発明の前駆体繊維は湿式紡糸法、乾-湿式紡糸法のいずれによっても製造できるが、コストの点から湿式紡糸法が有利である。湿式紡糸は基本的には紡出、凝固、延伸(浴中、あるいは空気中および浴中)および乾燥緻密化の工程からなる。

【0029】本発明者らは湿式紡糸における工程系である凝固繊維の引張弾性率と、この繊維を後処理して得られる最終的な前駆体繊維の単繊維切れ・毛羽等前駆体繊維としての品質を損なう現象との関係を見いだした。すなわち凝固繊維の引張弾性率が約2.0~3.0g/d(d=デニールは凝固繊維中の重合体の重量に基づいたもの)である場合、該凝固繊維をさらに延伸・洗浄・乾燥等の後処理して得られる前駆体繊維は、単繊維切れ・

毛羽が極めて少なく、湿式紡糸法によって得られたものであるにもかかわらず安定した高品質を有するものである。

【0030】凝固繊維の引張弾性率は以下の点を考慮して前記範囲に制御される。例えば共重合体の組成、溶剤、原液濃度、凝固液濃度、ノズル、吐出量にある値に定めた時に引張弾性率が $2.0\text{ g/d}$ より小さい場合は、引張弾性率を増大させる条件として、原液濃度の増加、凝固液濃度の増加、凝固液温度の上昇、紡糸ドラフトの増加が挙げられる。また逆に引張弾性率が $3.0\text{ g/d}$ より大きい場合は、これと反対の条件に設定される。適当な条件としては、極限粘度 $[\eta]$ が $1.5\sim 2.0$ 程度の共重合体を使用する場合は、紡糸原液の共重合体濃度は $15\sim 30$ 重量％程度、凝固液濃度は $65\sim 75$ 重量％程度であることが好ましい。

【0031】凝固繊維の引張弾性率が約 $2.0\text{ g/d}$ 未満の場合、凝固液中など紡糸工程の初期段階において不均一な伸張を招き、得られる繊維束の繊維も極めて不均一なものとなる。さらに紡糸各工程での延伸性の変動が顕著になり安定した連続紡糸が困難となる。一方、引張弾性率が約 $3.0\text{ g/d}$ を超えると、凝固浴中での単繊維切れおよび後工程での延伸性低下を招き、機械的特性、品質および生産の安定性のすべてにおいて満足できる前駆体繊維を得ることが困難となる。また凝固繊維の引張弾性率が本発明の範囲から外れていると、前駆体繊維から高強度・高弾性率の炭素繊維は得られ難い。

【0032】本発明において延伸方法は特に限定されないが通常は浴中延伸法が採用される。浴中延伸工程においては凝固繊維を直接延伸してもよいし、また空気中にて凝固繊維をあらかじめ延伸した後に浴中延伸してもよい。浴中延伸は通常 $50\sim 98$ ℃の延伸浴中で1回あるいは2回以上の多段に分割するなどして行われ、その前後あるいは中間に水洗を行ってもよい。これらの操作によって凝固繊維を浴中延伸完了時まで約6倍以上延伸されることが好ましい。

【0033】浴中延伸、洗浄後の繊維は公知のいずれの方法によっても油剤処理、乾燥緻密化が可能であるが、乾燥速度、設備の簡便さ、繊維の緻密化効果などを考慮した場合 $100\sim 200$ ℃程度の加熱ローラーによる方法が好ましい。また必要に応じて乾燥緻密化前あるいは後に、繊維をさらに高温の加熱ローラーあるいは加圧スチームによって延伸を施してもよい。

【0034】このようにして得られた前駆体繊維は公知の方法によって耐炎化処理、炭素化処理される。

【0035】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。実施例及び比較例において「％」は「重量％」を表す。

(イ)「共重合体組成」： $^1\text{H-NMR}$ 法(日本電子GSX-400型超伝導FT-NMR)により測定した。

(ロ)「凝固繊維の引張弾性率」：凝固繊維束を採取後、速やかに温度 $23$ ℃、湿度 $50$ ％の雰囲気中、試料長(掴み間隔) $10\text{ cm}$ 、引張速度 $10\text{ cm/min}$ にてテンシロンによる引張試験を行う。弾性率表示は、下式により凝固繊維束のデニール( $d$ ：凝固繊維束 $9000\text{ m}$ あたりの重合体の占める重量)を求め、 $\text{g/d}$ にて示した。

$$d = 9000 \times f \times Q_p / V$$

$f$ ：フィラメント数、 $Q_p$ ：ノズル1ホールあたりの重合体吐出量( $\text{g/min}$ )、 $V$ ：凝固繊維引取速度( $\text{m/min}$ )

(ハ)「重合体の極限粘度 $[\eta]$ 」： $25$ ℃のジメチルホルムアミド溶液で測定した。

(ニ)「炭素繊維のストランド強度・弾性率」：JIS-7601に準じて測定した。

【0036】実施例1

アクリロニトリル $97.1\%$ 、アクリルアミド $2.0\%$ 、メタクリル酸 $0.9\%$ からなり極限粘度 $[\eta]$ が $1.7$ の共重合体を、共重合体濃度 $23\%$ でジメチルホルムアミドに溶解して紡糸原液とした。この紡糸原液を $12000$ ホールのノズルを用いて濃度 $70\%$ 、温度 $35$ ℃のジメチルホルムアミド水溶液中に湿式紡糸した。得られた凝固繊維の引張弾性率は $2.3\text{ g/d}$ であった。この凝固繊維を沸水中で7倍延伸しながら洗浄・脱溶剤した後、シリコン系油剤溶液中に浸漬し、 $140$ ℃の加熱ローラーにて乾燥緻密化を行うことにより前駆体繊維を得た。紡糸工程中、単繊維切れ・毛羽の発生はほとんど認められず、安定性は良好であった。この繊維のヨウ素吸着量は $0.8\%$ であり、表面粗滑係数は $3.1$ であった。この繊維を空气中 $230\sim 260$ ℃の熱風循環式耐炎化炉にて $5\%$ の伸張を付与しながら30分熱処理し、繊維密度が $1.368\text{ g/cm}^3$ の耐炎化繊維となし、引き続き該繊維を窒素雰囲気下最高温度 $600$ ℃で伸張率 $5\%$ にて $1.5$ 分間低温熱処理し、さらに同雰囲気下で最高温度が $1400$ ℃の高温熱処理炉にて $5\%$ の伸張の下、約 $1.5$ 分間処理した。得られた炭素繊維のストランド強度は $476\text{ kg/mm}^2$ 、ストランド弾性率は $26.8\text{ ton/mm}^2$ であった。尚、同前駆体繊維を耐炎化処理時間50分で繊維密度が $1.360\text{ g/cm}^3$ となるように耐炎化処理し、以下同条件下で炭素化処理した場合、ストランド強度は $480\text{ kg/mm}^2$ 、ストランド弾性率は $27.4\text{ ton/mm}^2$ であった。炭素繊維性能は殆ど向上せず、耐炎化処理時間は30分で充分であることが分かった。

【0037】比較例1～3

実施例1において凝固浴条件を表1に示すものに変更し、また耐炎化処理時間を50分とし、それ以外は実施例1と同様にして前駆体繊維を得、焼成した。このときの凝固繊維の引張弾性率、前駆体繊維の単繊維切れ・毛羽の程度・ヨウ素吸着量、及び炭素繊維のストランド特

性を表1に示した。尚、耐炎化処理時間が30分の場合は炭素繊維の性能は更に低下した。

#### 【0038】実施例2

実施例1と同様のアクリロニトリル系共重合体を用い、共重合体濃度21%のジメチルアセトアミド溶液を紡糸原液とし、12000ホールのノズルを用いて濃度70%、温度35℃のジメチルアセトアミド水溶液中に湿式紡糸した。引き続きこの凝固繊維を空気中にて1.5倍の延伸を施した後、沸水中で延伸しながら洗浄・脱溶剤し、以後実施例1と同様にして前駆体繊維を得、更に焼成した。前駆体繊維のヨウ素吸着量、炭素繊維のストランド特性等を表1に示した。

#### 【0039】比較例4~8

アクリロニトリル系共重合体の組成を表2の値とし、それ以外の条件は全て実施例2と同様にして前駆体繊維を得、更に焼成した。前駆体繊維のヨウ素吸着量、炭素繊維のストランド特性等を表2に示した。尚、比較例4の場合は耐炎化工程で燃焼・発煙が生じた。

#### 【0040】実施例3~5

アクリロニトリル系共重合体として表1に示す極限粘度 $[\eta]$ が1.7のものをを用い、共重合体濃度21%のジメチルアセトアミド溶液を紡糸原液とし、12000ホールのノズルを用いて濃度71%、温度38℃のジメチルアセトアミド水溶液中に湿式紡糸した。引き続きこの凝固繊維を、沸水中で6倍に延伸しながら洗浄・脱溶剤した後、シリコン系油剤溶液中に浸漬し、140℃の加熱ローラーにて乾燥緻密化を行い、さらに高温の加熱ローラーを用いて1.4倍の延伸を施すことにより前駆体繊維を得た。紡糸工程中、単繊維切れ・毛羽の発生はほとんど認められず、安定性は良好であった。凝固繊維の引張弾性率、そして得られた前駆体繊維のヨウ素吸着量を表1に示した。さらにこの繊維を実施例1と同様の条件にて焼成して炭素繊維を得た。得られた炭素繊維のストランド特性を表1に示した。

#### 【0041】比較例9

凝固浴条件を濃度65%、温度38℃のジメチルアセトアミド水溶液とした以外は実施例5と同様にして前駆体繊維を得た。このときの凝固繊維の引張弾性率は3.3g/d、得られた前駆体繊維のヨウ素吸着量は1.9%であった。紡糸工程中、凝固浴直後、熱水延伸直後のロー

ラー、および乾燥ローラーに繊維の巻き付きが生じ、また得られた前駆体繊維には毛羽・毛玉が多く見られた。さらにこの繊維を実施例1と同様の条件にて耐炎化30分処理で焼成して炭素繊維を得た。得られた炭素繊維のストランド特性は強度460kg/mm<sup>2</sup>、弾性率27.2ton/mm<sup>2</sup>であったが、毛羽・単繊維切れが多く低品質であった。

#### 【0042】比較例10~15

アクリロニトリル系共重合体として表3に示す極限粘度 $[\eta]$ が1.7のものをを用い、その他の条件は実施例3と同様にして紡糸し、焼成した。比較例15の場合は耐炎化処理工程で毛羽が発生し、またロールへの繊維の巻き付きが頻繁に起こった。

#### 【0043】実施例6

表1に示す組成の極限粘度 $[\eta]$ が1.7の共重合体を、共重合体濃度23%でジメチルアセトアミドに溶解して紡糸原液とした。この紡糸原液を2000ホールのノズルを用いて濃度70%、温度35℃のジメチルアセトアミド水溶液中に湿式紡糸した。この凝固繊維を空气中室温下で1.5倍延伸した後、沸水中で4.7倍延伸しながら洗浄・脱溶剤した。次いでこれをシリコン系油剤溶液中に浸漬し、140℃の加熱ローラーにて乾燥緻密化を行うことにより1.5デニールの前駆体繊維を得た。紡糸工程中、単繊維切れ・毛羽の発生はほとんど認められず、安定性は良好であった。次いでこの繊維を実施例1と同じ条件で焼成した。前駆体繊維のヨウ素吸着量、炭素繊維のストランド特性等を表1に示した。

#### 【0044】比較例16

アクリロニトリル系共重合体の組成を表3の値とし、それ以外の条件は全て実施例6と同様にして前駆体繊維を得、更に焼成した。前駆体繊維のヨウ素吸着量、炭素繊維のストランド特性等を表3に示した。

#### 【0045】比較例17

アクリロニトリル系共重合体の組成を表3の値とし、また凝固濃度を72.5%とした以外は全て実施例6と同様にして前駆体繊維を得、更に焼成した。前駆体繊維のヨウ素吸着量、炭素繊維のストランド特性等を表3に示した。

#### 【0046】

【表1】

	共重合体組成 AN/AAm/MAA (重量%)	M+A <sup>*</sup> の値 (X=0.32)	凝固繊維の 引張弾性率 (g/d)	前廻体繊維		耐炎化 処理時間 (分)	CFストランド性能	
				毛羽の 程度	ヨリ素吸着量 (重量%)		強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	弾性率 (T/mm <sup>2</sup> )
実施例1	97.1/2.0/0.9	2.07	2.3	少ない	0.8	30	476	26.8
" 2	97.1/2.0/0.9	2.07	2.3	少ない	0.7	30	470	26.1
" 3	96.1/3.2/0.7	1.99	2.1	少ない	0.9	33	487	27.9
" 4	97.4/1.7/0.9	2.02	2.4	少ない	0.5	33	486	27.6
" 5	97.9/1.3/0.8	1.86	2.8	少ない	0.3	33	484	27.9
" 6	96.5/2.7/0.8	2.04	2.3	少ない	0.7	30	465	26.5
比較例1	97.1/2.0/0.9	2.07	4.4	多い	2.5	50	381	22.6
" 2	同上	2.07	1.3	やや多い	0.5	50	316	22.8
" 3	同上	2.07	3.9	中程度	2.1	50	420	23.6

【0047】

【表2】



	共重合体組成 AN/AAM/MAA (重量%)	M+A <sup>2</sup> の値 (X=0.22)	凝固繊維の 引張弾性率 (g/d)	前駆体繊維		耐炎化 処理時間 (分)	CFストランド性能	
				毛羽の 程度	色素吸着量 (重量%)		強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	弾性率 (T/mm <sup>2</sup> )
比較例 4	99.0/0.5/0.5	1.36	3.8	多い	0.9	30	410	25.0
" 5	94.0/5.0/1.0	2.42	2.0	少ない	1.8	80	380	23.3
" 6	97.0/1.0/2.0	3.00	2.7	少ない	1.0	30	430	22.1
" 7	AN/2-HEMA/MAA 97.0/2.0/1.0	--	3.0	少ない	0.8	30	425	24.3
" 8	AN/DAAM/MAA 97.0/2.0/1.0	--	2.4	少ない	1.0	80	398	23.7
" 9	97.9/1.3/0.8	1.86	3.3	多い	1.9	50	460	27.2

注) AN : アクリロニトリル      2-HEMA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート  
 AAM : アクリルアミド      DAAM : ジアセトンアクリルアミド  
 MAA : メタクリル酸

[0048]

[表3]

	共重合体組成 AN/AAm/MAA (重量%)	M+A <sup>*</sup> の値 (X=0.22)	凝固繊維の 引張弾性率 (g/d)	前駆体繊維		耐炎化 処理時間 (分)	CFストランド性能	
				毛羽の 程度	30索吸着量 (重量%)		強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	弾性率 (T/mm <sup>2</sup> )
比較例10	96.0/3.0/1.0	2.27	2.1	少ない	0.9	33	428	23.1
" 11	96.5/2.0/1.5	2.66	2.5	少ない	0.6	33	412	20.0
" 12	97.5/2.0/0.5	1.66	2.8	少ない	0.5	33	425	22.2
" 13	96.5/3.3/0.2	1.50	2.3	少ない	0.6	33	--	--
" 14	94.5/4.6/0.7	2.11	1.9	やや多い	1.7	33	417	21.4
" 15	98.6/0.2/1.2	1.90	3.9	多い	1.2	33	428	23.2
" 16	AN/MA/MAA 95.5/3.9/1.2	--	4.1	多い	5.2	30	320	24.0
" 17	同上	--	3.0	多い	4.1	30	275	23.5

注) MA:アクリル酸メチル

【0049】

【発明の効果】本発明の前駆体用繊維は、迅速な耐炎化処理が可能であり、従来品と比較すると炭素繊維の製造コストを著しく低下できる。またこれから得られる炭素繊維は優れた品質・性能を有する。更に、本発明の前駆

体繊維の製法によれば長時間糸切れすることなく毛羽の少ない前駆体繊維を湿式紡糸することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 表面粗滑係数測定用の二次電子曲線図の一例である。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年5月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】比較例1～3

凝固浴条件をそれぞれ濃度60%、温度35℃のジメチルホルムアミド水溶液（比較例1）、濃度73%、温度

35℃のジメチルホルムアミド水溶液（比較例2）または濃度70%、温度50℃のジメチルホルムアミド水溶液（比較例3）とし、また耐炎化処理時間を50分とし、それ以外は実施例1と同様にして前駆体繊維を得、焼成した。このときの凝固繊維の引張弾性率、前駆体繊維の単繊維切れ・毛羽の程度・ヨウ素吸着量、及び炭素繊維のストランド特性を表1に示した。尚、耐炎化処理時間が30分の場合は炭素繊維の性能は更に低下した。

フロントページの続き

(72)発明者 青木 邦廣

東京都中央区京橋二丁目3番19号 三菱レ  
イオン株式会社内